ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01154v1

青藏高原几种接地网材料在土壤中的腐蚀特性研究

蔡忠周 罗少辉 王敏 赵珠*

青海省雷电灾害防御中心 西宁 810001

摘要:采用失重法、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)等方法研究了紫铜、光圆钢、螺纹钢及镀锌扁铁等几种接地材料在青藏高原土壤中的腐蚀特性。研究结果表明:除紫铜外，镀锌扁铁的抗腐蚀性最好，腐蚀速率为 0.006mm/a，约为螺纹钢的 1/2，螺纹钢耐蚀性最差。光圆钢、螺纹钢的腐蚀产物的成分主要是 Fe_2O_3 及 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 其水化合物；镀锌扁铁的腐蚀产物 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$、Fe_2O_3、ZnO；紫铜的主要腐蚀产物是 $CuCO_3$•Cu $(OH)_2$、CuO、Cu_2O。

关键词:接地网材料；失重法；扫描电镜(SEM)；X 射线衍射仪(XRD)

Effects of Corrosion Performance on Several Grounding Net Materials In Qinghai-Tibet Plateau Soil

CAI Zhongzhou，LUO Shaohui，ZHAO Zhu*

Qinghai Thunder Resist Center, Xining 810001

Abstract: Mass loss method, scanning electron microscope and X-ray diffraction methods were conducted to study the corrosion performance of several grounding net materials such as copper, round steel, rebar and galvanized flat iron in soil on the Tibetan plateau. The results indicated that regarding to corrosion resistance, the copper was the best with a corrosion rate around 0.006mm/a, which about a quarter of rebar, and the rebar was the one with the worst corrosion resistance. The corrosion products of steel and rebar were mainly Fe_2O_3 and $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; Corrosion products of galvanized flat iron were $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, Fe_2O_3andZnO;corrosion products of copper were mainly $CuCO_3$•Cu $(OH)_2$、CuO and Cu_2O.

Keywords: grounding net material; mass loss method; scanning electron microscope; X-ray diffraction.

1 前言

土壤是一个由气、液、固三相物质构成的多介质胶质体，接地网在土壤中主要遭受电化学腐蚀[1]。近年来，随着科技的发展，接地网的材料发展较快。目前国内普遍采用钢质接地网材料、价格相对较低但效果相对较差，因此一些国家开始推广铜材料的接地网[2]。但铜接地网材料的价格昂贵，且腐蚀产物对土壤环境有一定的破坏，因此寻找一种防腐性较强，且适合项目区的接地材料是具有一定实验意义的。

研究区位于黄河上游腹地，为典型的大陆性气候，年平均气温8.4℃，降雨量年际差异较大，多集中在7～9月份，年降水量220～516mm。主导风向为西风，平均风速1.8m/s，最大风速16m/s。冰冻期7个月（10月～次年4月），30年气候资料冻土平均深度0.80m。近年来闪电定位监测资料显示，每年皆有雷电及闪电产生，防雷形势极其严峻。而防雷接地则是必

备设施，是确保人身、设备、系统安全的重要环节[2]。

本文通过原位埋片实验、扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)等测试手段，对光圆钢、螺纹钢、镀锌扁铁及紫铜等几种接地材料进行了土壤耐蚀性能的埋设试验，为接地网材料的防护和工程安全运行提供参考依据。

2 实验方法

研究用的接地网材料选取紫铜、光圆钢、螺纹钢及镀锌扁铁等几种材料，试样尺寸为50 mm×400 mm×5mm，对每一种试片材料均给予打磨去毛刺、除锈等前期工作，然后用钢字模打印编号、称重。在项目所在地选取 5 个点进行埋片实验，每个实验点分别在 30、150 和 300cm 深处埋设，每个实验点位每层每种试片均设置 3 个重复，周期为 1a，满实验周期后取出试样，用酸洗液（2%乌洛托品+50%盐酸）[3]除去电极表面的腐蚀产物，用清水冲洗，再用蒸馏水洗，擦干，放入无水乙醇中脱水 5min，干燥后采用失重法计算试样的腐蚀速率。

实验材料同原位埋片实验，对紫铜、光圆钢、螺纹钢及镀锌扁铁选取腐蚀部分切割成2cm×2cm 的小块，刮取收集试样表面的锈层，经 Dmax 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试其物相组成，辐射源为 Cu 靶，管压为 20 kV、管流为 200 mA，扫描角度为 5°~100°，步长为 0.02°/min，进行 X 衍射测定腐蚀产物的化学成分。用 JSM-6610LV 型 SEM 观察锈层结构以及试样的表面微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 不同材料的腐蚀形貌









图 1 不同材料在土壤腐蚀下腐蚀宏观形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of different materials under the soil

chinaXiv:201703.01154v1

(a) round steel, (b)rebar, (c)galvanized flat iron, (d)copper

图 1 为 1 号坑中 150cm 处 4 种埋片显微镜下形貌照片。可以看出，4 种材料均有不同程度的腐蚀，光圆钢和螺纹钢腐蚀产物明显多于其他两种材料，且腐蚀较为均匀，光圆钢和螺纹钢大部分面积被黄褐色腐蚀产物覆盖，腐蚀产物呈斑块状发生，土壤颗粒与腐蚀产物结合紧密，紧紧粘附在金属表面，但腐蚀产物的分布在材料表面厚度不一，局部位置腐蚀产物较厚，产物粗大疏松较易去除；镀锌扁铁和紫铜的腐蚀表现为局部腐蚀，镀锌扁铁表面腐蚀产物为白色，表明有腐蚀斑坑，由于有镀锌层保护，腐蚀程度弱于光圆钢和螺纹钢，这说明镀锌层对金属材料有一定的保护作用；紫铜部分埋片局部位置有蓝绿色腐蚀产物出现，这可能是紫铜与土壤颗粒的胶结产物，大部分埋片表面有较大面积砖红色花斑和黑色腐蚀产物。

3.2 腐蚀速率

失重法是研究土壤腐蚀最为经典、最为传统的方法，它是对土壤腐蚀性最直接、最准确的反映[4]。图 2 为 4 种不同接地网材料的年腐蚀速度。从图中可看出，4 种不同材料的埋片均存在不同程度的腐蚀，4 种材料土壤腐蚀速率表现为螺纹钢＞光圆钢＞镀锌扁铁＞紫铜。其中紫铜耐腐蚀性最好，腐蚀速率为 0.004mm/a，约为螺纹钢的 1/4，其次是镀锌扁铁，腐蚀速率为 0.006mm/a，螺纹钢最差，腐蚀速率为 0.017mm/a，可能由于镀锌层的保护作用，耐腐蚀程度高于光圆钢和螺纹钢。在不同土层深度，4 种材料腐蚀失重整体表现为逐渐减少的趋势，即多数坑位对四种金属材料的腐蚀集中在中表层，这可能与不同土壤层的可溶性盐和阴离子的含量等有一定的关系。

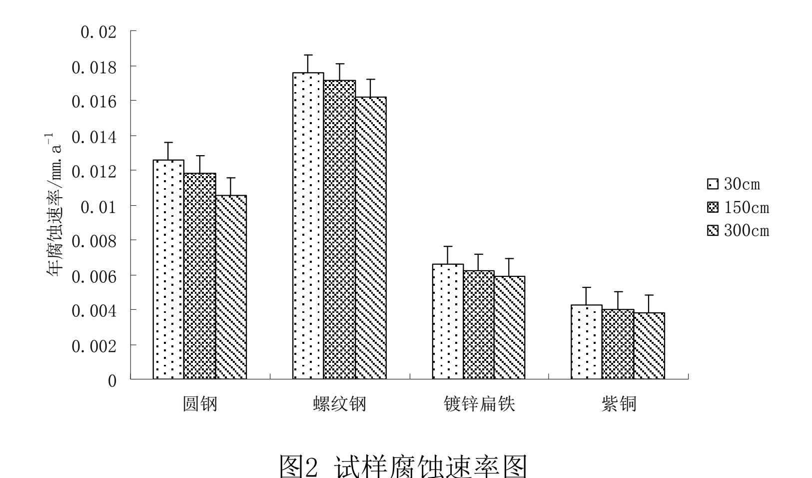


图2 试样腐蚀速率图

Fig.2 Corrosion rate of four samples

3.3 腐蚀产物的物相分析

3.3.1 光圆钢和螺纹钢

光圆钢经一年埋设后，腐蚀产物仅在试片的部分地方粘附，腐蚀只发生在部分区域，土壤颗粒与腐蚀产物结合紧密，紧紧粘附在金属表面，形成未知的固结物，并有盐分聚集的迹象。每一点的每一层试片上的腐蚀产物经 X 衍射分析，由于样品量较大，部分 X 衍射分析图见图 3。经 X 衍射分析测定光圆钢腐蚀产物的主要成分为：Fe_3O_4、Fe_2O_3 及其水化合物以及 SiO_2，由 Mg、Fe、Si、O 和 F 组成；

chinaXiv:201703.01154v1

chinaXiv:201703.01154v1

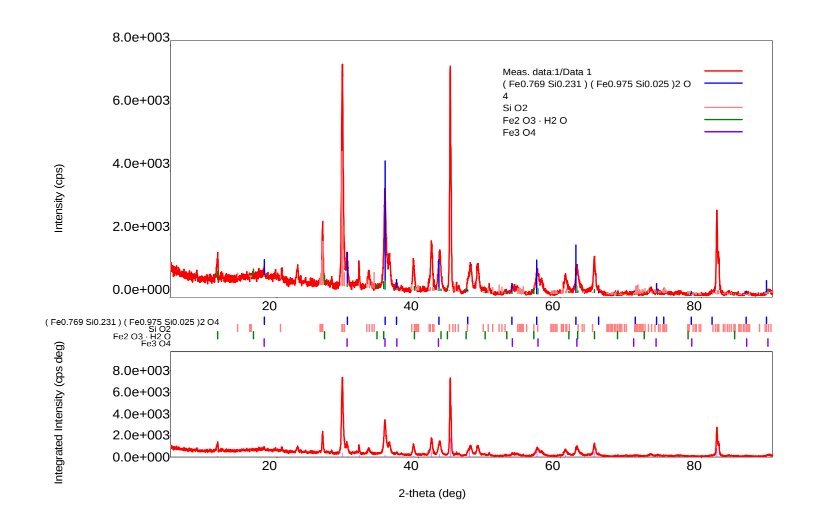


图 3 光圆钢在土壤中的腐蚀产物 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD of corrosion products of steel immersed in soils

螺纹钢经 1a 埋设后，腐蚀最为严重，同光圆钢相同，腐蚀只发生在部分区域。腐蚀过程中，砂粒，土粒、腐蚀产物胶结在一起，腐蚀产物多为红棕色或棕褐色，经 X 衍射分析测定确定腐蚀产物的成分主要是；Fe_2O_3 及其水化合物，由 Fe 和 O 两种元素组成，部分 X 衍射分析图见图 4。

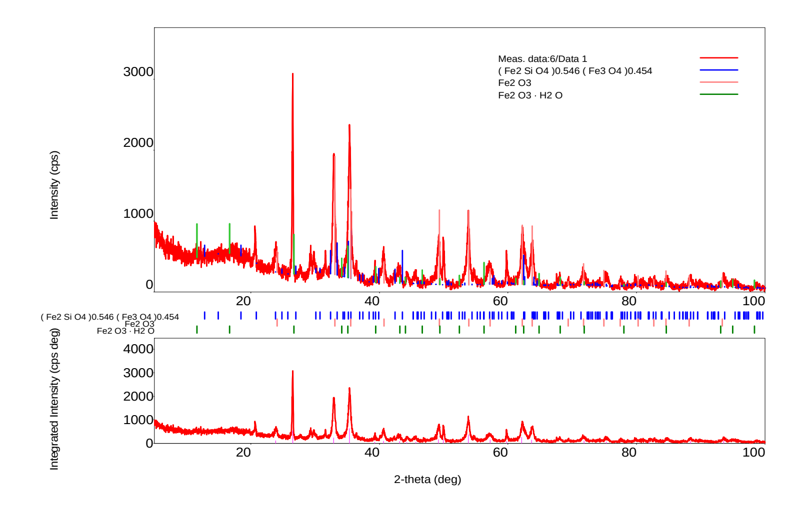


图 4 螺纹钢在土壤中的腐蚀产物 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD of corrosion products ofrebar immersed in soils

其腐蚀过程可能是：

$Fe \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow FeOH^{+} \rightarrow FeO_x(OH)_{3-x} \rightarrow$

αFeOOH(针铁矿)Fe_3O_4（磁铁矿）$FeOOH.nH_2O$(褐铁矿)

即 $Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e$ 或 $Fe+nH_2O \rightarrow Fe.nH_2O+2e$；

$Fe^{2+}+OH^{-} \rightarrow FeOH^{+}$或 $Fe^{2+}.nH2O+OH^{-} \rightarrow FeOH^{+}.nH_2O$；

$2FeOH^{+}+O_2+2e\rightarrow 2FeOOH$ 或 $FeOH^{+}.nH_2O+(1/2)O_2+e\rightarrow FeOOH.nH_2O$

FeOOH(羟基氧化铁脱水)→ $Fe_2O_3.H_2O$。

$Fe\rightarrow Fe^{2+}\rightarrow FeOH^{+}\rightarrow FeO_x(OH)_{3-x}\rightarrow$

αFeOOH(针铁矿)Fe_3O_4（磁铁矿）$FeOOH.nH_2O$(褐铁矿)

即 $Fe\rightarrow Fe^{2+}+2e$ 或 $Fe+nH_2O\rightarrow Fe.nH_2O+2e$；

$Fe^{2+}+OH^{-}\rightarrow FeOH^{+}$或 $Fe^{2+}.nH_2O+OH^{-}\rightarrow FeOH^{+}.nH_2O$ $2FeOH^{+}+O_2+2e\rightarrow 2FeOOH$ 或

$FeOH^{+}.nH_2O+(1/2)O_2+e\rightarrow FeOOH.nH_2O$

FeOOH(羟基氧化铁脱水)→ $Fe_2O_3.H_2O$。

对于螺纹钢和光圆钢而言，其材料相同，表面粗糙程度及表面积大小不同。两者的腐蚀失重量螺纹钢要高于光圆钢，但两者在整体表现出的随着埋藏深度的增加其腐蚀失重量随之减少的趋势是一致的，由此可知金属材料表面积的大小和粗糙程度对金属耐腐蚀的能力也有着一定的关系。

3.3.2 镀锌扁铁

镀锌扁铁经 1 年埋设后，镀锌扁铁与土壤颗粒也发生了胶结，部分试片表面深色的腐蚀产物透出了土色固结物并有大块白色的盐斑附着在试片的表面。盐斑或者“白锈”在镀锌扁铁表面聚集明显，并呈现出了一定程度的晶体光泽，在“白锈”中隐约可见褐色的铁腐蚀产物。经 X 衍射测定发现 5 个试验点的腐蚀产物主要是 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$、Fe_2O_3 以及 ZnO，部分 X 衍射分析图见图 5；

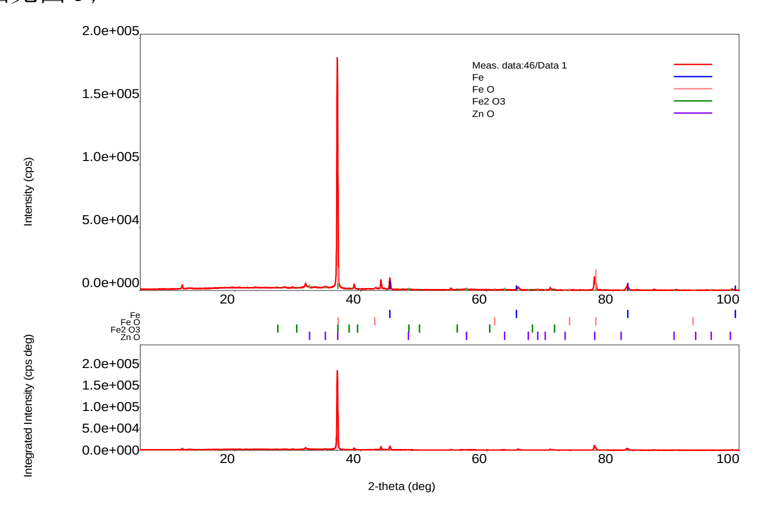


图 5 镀锌扁铁在土壤中的腐蚀产物 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD of corrosion products ofgalvanized flat iron immersed in soils

其腐蚀过程可能是：

首先是作为阳极的锌和作为阴极的氧气得失电子，发生氧化还原反应

阳极反应：$Zn\rightarrow Zn^{2+}+2e^{-}$

阴极反应：$O^{2}+H_2O+2e^{-}\rightarrow 2OH^{-}$

chinaXiv:201703.01154v1

chinaXiv:201703.01154v1

然后，锌离子和氢氧根离子结合生成 $Zn(OH)_2$

$Zn+2OH^{-}\rightarrow Zn(OH)_2$

$Zn(OH)_2$ 为中间产物，由于 $Zn(OH)_2$ 的不稳定性，会转化为其他物质：

一是由于自身的不稳定发生分解作用：

$Zn(OH)_2\rightarrow ZnO+H_2O$

二是与土壤中的二氧化碳发生反应：

$4Zn(OH)_2+CO_2\rightarrow Zn_4CO_3(OH)_6+H_2O$

镀锌扁铁在镀锌层腐蚀后，很快会进入铁质部分的腐蚀，腐蚀产物与光圆钢和螺纹钢一致，腐蚀产物主要为氧化亚铁和三氧化二铁的含水化合物。与螺纹钢和光圆钢材料相比，镀锌扁铁的腐蚀呈弥散性发展，表面腐蚀的面积比较均匀。白色的盐斑、土壤颗粒、试片腐蚀后的残余部分胶结结合的均匀紧密。由于镀锌层的存在，镀锌扁铁的腐蚀程度表现出轻微低于螺纹钢和光圆钢，镀锌层的防腐蚀性能并没有体现出来，这可能是因为镀锌层虽然对土壤腐蚀有一定的防护作用，但是由于坎布拉后弘文化园主体雕塑建设项目拟建区域的土壤呈碱性，而锌作为两性金属会在碱性土壤中加快金属的腐蚀，当镀锌层破坏以后加速了金属的腐蚀，因此镀锌扁铁的腐蚀程度表现出了轻微低于螺纹钢和光圆钢的现象。

3.3.3 紫铜腐蚀产物分析

在一般情况下，土壤内的空气含氧约 0.1%～20%。铜板埋藏在土壤中，易与土壤中的离子、水、氧气和二氧化碳等反应生成氯化亚铜、碱式碳酸铜或碱式氯化铜。因此铜的腐蚀产物一般呈现出多层结构：里层为 Cu_2O，Cu_2O 在空气中易氧化为黑色的 CuO：外层是 $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$，[5]部分 X 衍射分析图见图 6。

紫铜埋设一年之后，紫铜与土壤颗粒的胶结只发生在部分试片上，而且固结物明显的呈绿色，没有固结物的金属表面呈紫色。经 X 衍射测定发现紫铜表面的固结物是 $C_4H_4CuO_6\cdot 3H_2O$，其主要是 C、H、Cu、O 四种元素组成的；五个试验点的腐蚀产物主要是 $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$、CuO、Cu_2O；

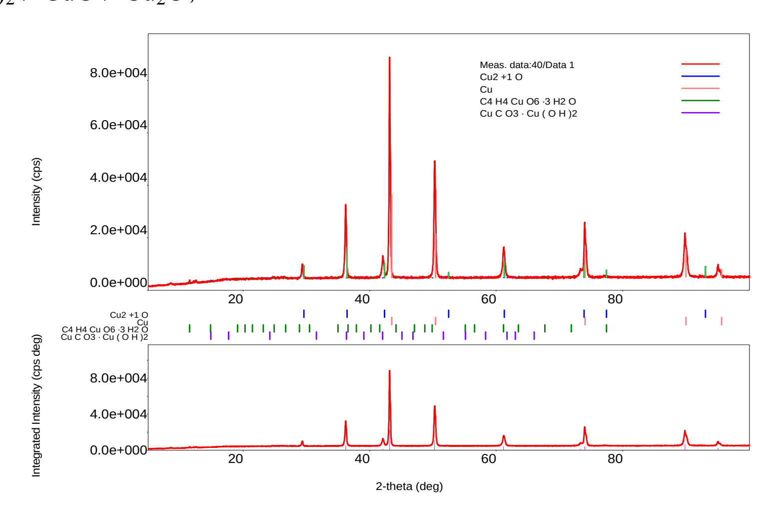


图 6 紫铜在土壤中的腐蚀产物 X 射线衍射图谱

ChinaXiv合作期刊

Fig.6 XRD of corrosion products of copper immersed in soils

其腐蚀过程可能是：

$4Cu+O_2 \rightarrow 2Cu_2O$

$2Cu_2O+O_2 \rightarrow 4CuO$

$2Cu_2O+2H_2O+2CO_2+O_2 \rightarrow 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

紫铜的腐蚀失重量远比螺纹钢、光光圆钢和镀锌扁铁小，但仍存在明显的腐蚀现象，明显能看到黑色，深红色以及绿色的腐蚀产物。腐蚀开始时应该是呈点状发生的，通过点状腐蚀扩大为面腐蚀。

3.4 腐蚀形貌观察

样片经过一年埋设后，对四种材料的样片进行了扫描电子显微镜拍照，拍照结果如图 7。通过扫面显微镜拍照发现，圆钢和螺纹钢表面腐蚀产物呈状，表面有明显的腐蚀坑，腐蚀产物蓬松，腐蚀产物呈云簇状，颗粒状腐蚀产物居多，腐蚀坑洞较多。镀锌扁铁表面腐蚀产物无明显颗粒状，金属表面微微凸起，有少量坑洞，且坑洞较深，可能是由于镀锌层破坏后腐蚀加重，将表面镀层撑起，然后再金属表面出现细小的裂缝，金属表面整体腐蚀程度不一。紫铜表面腐蚀产物均匀而紧密，腐蚀产物呈颗粒状，产物整体均匀覆盖在紫铜表面。没有明显的坑洞，金属表面腐蚀程度一致。

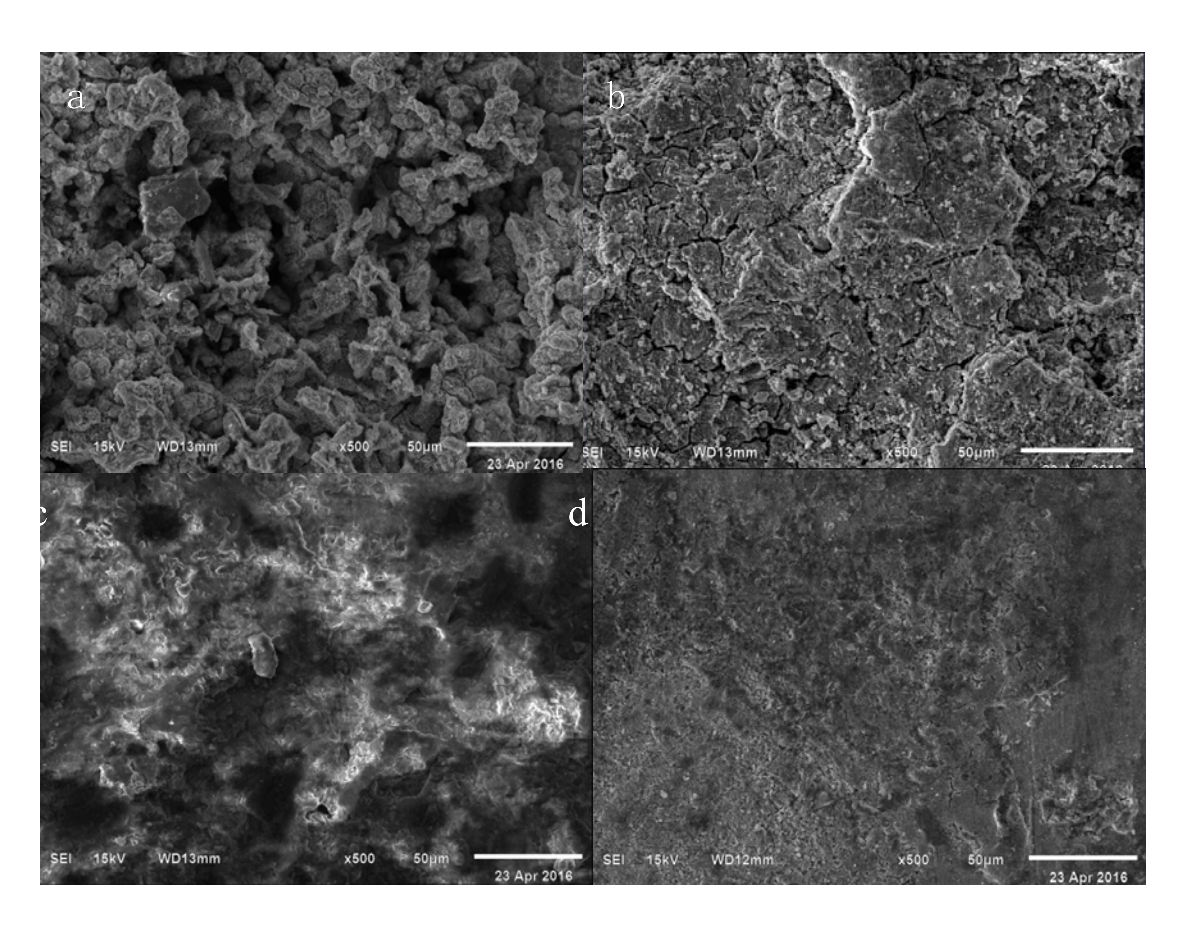


图 7　电镜下试样的典型形貌

chinaXiv:201703.01154v1

ChinaXiv合作期刊

(a)round steel, (b)rebar, (c)galvanized flat iron, (d)copper

Fig.7 Typical morphologies samples

4 结论

（1）4 种埋片金属材料在研究区，腐蚀速率为螺纹钢＞光圆钢＞镀锌扁铁＞紫铜，除紫铜外，镀锌扁铁的抗腐蚀性最好，腐蚀速率为 0.006mm/a，约为螺纹钢的 1/2，其次是镀锌扁铁，镀锌层体现出了较强的防腐蚀的作用。随着土层深度的增加，四种材料腐蚀失重整体表现为逐渐减少的趋势。

（2）土壤腐蚀产物的组成跟土壤的成土母质、含水量、可溶性盐等因素有关。本研究发现光圆钢、螺纹钢的腐蚀产物的成分主要是 Fe_2O_3 及其水化合物；镀锌扁铁的腐蚀产物 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$、Fe2O3、ZnO，紫铜的主要腐蚀产物是 $CuCO_3$•Cu $(OH)_2$、CuO、Cu_2O。

参考文献：

[1]朱志平，马骁，荆玲玲等．变电站土壤腐蚀性评价及接地网金属腐蚀特性分析[J]．电磁避雷器，2009，4：18

[2]闫爱军，陈沂，冯拉俊．几种接地网材料在土壤中的腐蚀特性研究[J]．腐蚀科学与防护技术，2010，22（3）：197

[3]曹君飞，温度湿度对在不同腐蚀阶段碳钢土壤腐蚀行为影响的研究 [D].华中科技大学硕士论文，2007

[4]曹晓恩,杨吉春,杨昌桥等．稀土 Ce 对 X80 钢土壤模拟溶液腐蚀行为的影响,腐蚀科学与防护技术 2014，26（3）：211

[5]夏永生，王永红，鹿中晖等．铜铅铝在库尔勒荒漠土中的短期腐蚀行为[J]．装备环境工程，2008，5（5）：21

chinaXiv:201703.01154v1